

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **59-168456**

(43)Date of publication of application : **22.09.1984**

(51)Int.Cl.

G03G 5/06

C09B 69/00

G03G 5/04

(21)Application number : **58-041479**

(71)Applicant : **CANON INC**

(22)Date of filing :

15.03.1983

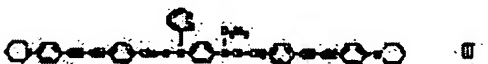
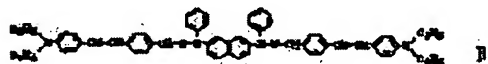
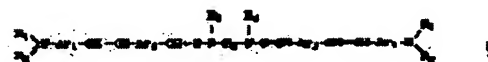
(72)Inventor : **MATSUMOTO MASAKAZU
YAMASHITA MASATAKA**

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an electrophotographic sensitive body high in sensitivity and small in variation of the potentials of light and dark areas when a cycle of electrostatic charging and exposure is repeated by incorporating a specified compd. as an electrostatic charge transfer substance.

CONSTITUTION: A photosensitive layer is formed by laminating an electrostatic charge transfer layer contg. a hydrazone compd. such as ones of formulae II and III, represented by general formula I (R1, R2 are each optionally substd. alkyl or aralkyl or phenyl or a residue forming a 5- or 6-membered ring together with N; R3, R4 are each optionally substd. alkyl or aralkyl or aryl, or heterocyclic; R5 is a divalent org. residue; and Ar1, Ar2 are each optionally substd. arylene), and a charge generating layer. The obtained electrophotographic sensitive body is high in sensitivity and it has an advantage of small variation of light and dark areas when a cycle of charging and exposure is repeated.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

BEST AVAILABLE COPY

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭59—168456

⑫ Int. Cl.³
G 03 G 5/06
C 09 B 69/00
G 03 G 5/04

識別記号
1 0 4
1 1 2

庁内整理番号
7124—2H
6464—4H
7124—2H

⑬ 公開 昭和59年(1984)9月22日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 14 頁)

⑭ 電子写真感光体

⑮ 特 願 昭58—41479
⑯ 出 願 昭58(1983)3月15日
⑰ 発 明 者 松本正和
東京都大田区下丸子3丁目30番
2号キヤノン株式会社内

⑱ 発 明 者 山下真孝
東京都大田区下丸子3丁目30番
2号キヤノン株式会社内
⑲ 出 願 人 キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子3丁目30番
2号
⑳ 代 理 人 弁理士 狩野有

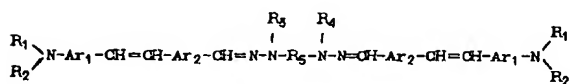
明 細 書

1. 発明の名称 電子写真感光体

2. 特許請求の範囲

下記一般式(1)で示されるヒドラゾン化合物を含有する層を有することを特徴とする電子写真感光体。

一般式(1)



ただし、式中 R_1 、 R_2 は置換基を有してもよいアルキル基、アラルキル基、フェニル基又は N 原子と共に 5 ～ 6 員環を形成する残基を示し、 R_3 、 R_4 は置換基を有してもよいアルキル基、アラルキル基、アリール基又は複素環基を示す。 R_5 は 2 価の有機残基を示す。

Ar_1 、 Ar_2 は同一又は異つて置換基を有してもよいアリーレン基を示す。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、電子写真感光体に関し、詳しくは

改善された電子写真特性を与える低分子量の有機光導電体を有する電子写真感光体に関するものである。

従来技術

従来、電子写真感光体で用いる光導電材料として、セレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛などの無機光導電性材料が知られている。これらの光導電性材料は、数多くの利点、例えば暗所で適当な電位に帯電できること、暗所で電荷の逸散が少ないことあるいは光照射によつて速かに電荷を逸散できるなどの利点をもっている反面、各種の欠点を有している。例えば、セレン系感光体では、湿度、湿度、ごみ、圧力などの要因で容易に結晶化が進み、特に昇温気温度が 40℃ を超えると結晶化が著しくなり、帯電性の低下や画像に白い斑点が発生するといった欠点がある。硫化カドミウム系感光体は、多湿の環境下で安定した感度が得られない点や酸化亜鉛系感光体ではローズベンガルに代表される増感色素による増感効果を必要としているが、この様な増感

色素がコロナ帯電による帯電劣化や紫外光による光退色を生じるため長期に亘つて安定した画像を与えることができない欠点を有している。

一方、ポリビニルカルbazoolをはじめとする各種の有機光導電性ポリマーが提案されて来たが、これらのポリマーは、前述の無機系光導電材料に較べ成膜性、軽量性などの点で優れているにもかかわらず、今日までその実用化が困難であつたのは、未だ十分な成膜性が得られておらず、また感度、耐久性および環境変化による安定性の点で無機系光導電材料に較べ劣つてゐるためであつた。また、米国特許第 4150987 号公報などに開示のヒドラゾン化合物、米国特許第 3837851 号公報などに記載のトリアリールビラゾリン化合物、特開昭 51-94828 号公報、特開昭 51-94829 号公報などに記載の γ -スチリルアントラセン化合物などの低分子量の有機光導電体が提案されている。この様な低分子量の有機光導電体は、使用するバインダーを適当に選択することによつて、有機光導電性

ポリマーの分野で問題となっていた成膜性の欠点を解消できる様になつたが、感度の点で十分なものとはいえない。

このようなことから、近年感光層を電荷発生層と電荷輸送層に機能分離させた積層構造体が提案された。この積層構造を感光層とした電子写真感光体は、可視光に対する感度、電荷保持力、表面強度などの点で改善できる様になつた。この様な電子写真感光体は、例えば米国特許第3837851号、同第3871882号公報などに開示されている。

しかし、従来の低分子量の有機光導電体を電荷輸送層に用いた電子写真感光体では、未だに十分な感度が得られておらず、また繰り返し帯電および露光を行なった際には明部電位と暗部電位の変動が大きく、しかもフोटメモリ性が大きく改善すべき点がある。

発明の目的

本発明の前述の欠点又は不利を解消した電子写真感光体を提供することを目的とする。

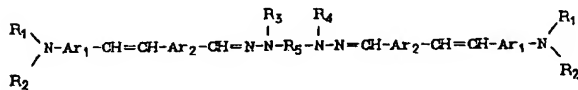
本発明の別の目的は、新規な有機光導電体を提供することにある。

本発明の他の目的は、電荷発生層と電荷輸送層に機能分離した横層型感光層における新規な電荷輸送物質を提供することにある。

発明の構成、効果

本発明は、下記一般式(1)で示されるヒドラゾン化合物を含有する層を有することを特徴とする電子写真感光体である。

一般式 (1)



ただし式中 R_1, R_2 はメチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基、ベンジル、フェネチル、ナフチルメチル等のアラルキル基、フェニル基を示し、該アルキル基はメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等のアルコキシ基、フッ素、塩素、臭素、沃素等のハロゲン原子又はジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルア

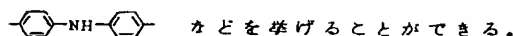
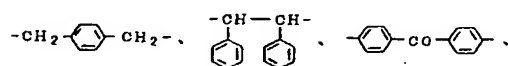
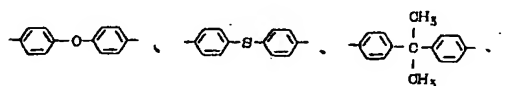
ミノ、ジブチルアミノ等のジアルキルアミノ基で置換されていてもよく、該アラルキル基、該フェニル基はメチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等のアルコキシ基、フッ素、塩素、臭素、沃素等のハロゲン原子又はジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ等のジアルキルアミノ基で置換されていてもよい。又、 R_1 、 R_2 は他に N 原子と共にピロリジル基、ピペリジル基、モルホリノ基等の 5 ~ 6 員環基を形成する残基を示す。

R_3, R_4 はメチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基、ベンジル、フェネチル、ナフチルメチル等のアラキル基、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン等のアリール基、又はピリジル、キノリル、カルbazolil、フェノチンジル、フェノキシジル等の複素環基を示す。

該アルキル基、アリール基複素環基は置換基を有してもよく、置換基としては、 R_1, R_2 中のアラルキル基、フェニル基の置換基と同じ置換

基があげられる。

R₅は、2価の有機残基を示す。具体的な2価の有機残基としてはメチレン、エチレン、プロピレン、ブチレンなどのアルキレン基、フェニレン、ナフチレン、ビフェニレンなどのアリーレン基またはピリジン、キノリン、カルバゾール、フェノチアジン、フェノキサジンなどから誘導される2価の複素環基などを挙げることができる。その他に例えば、

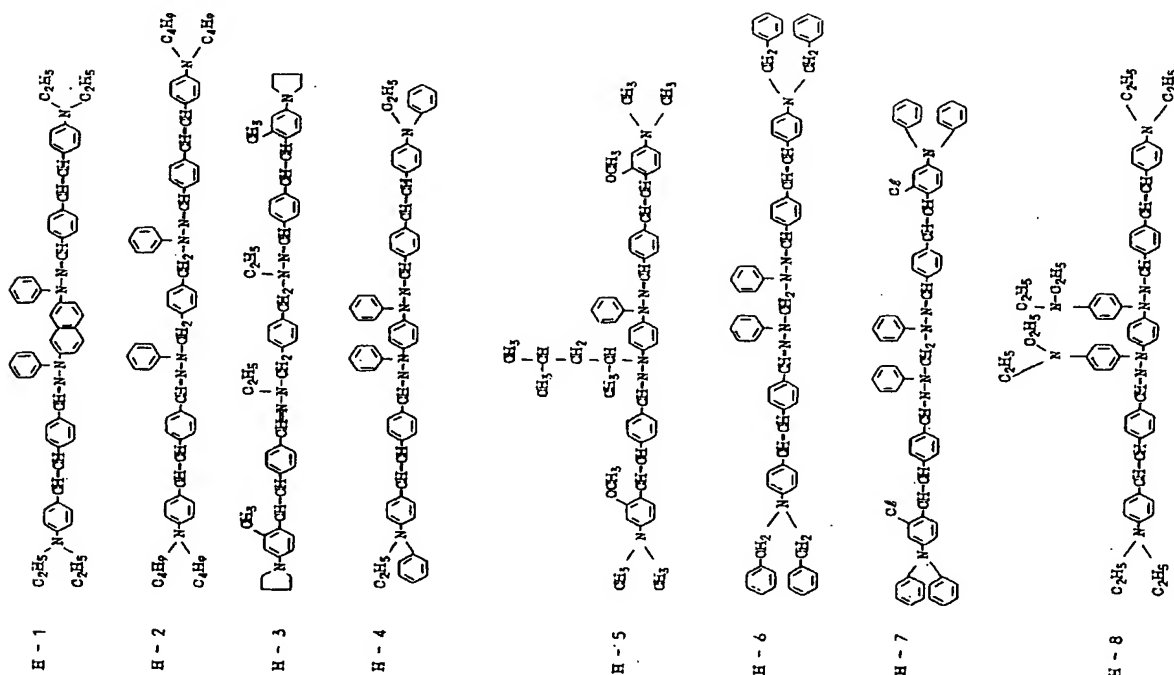


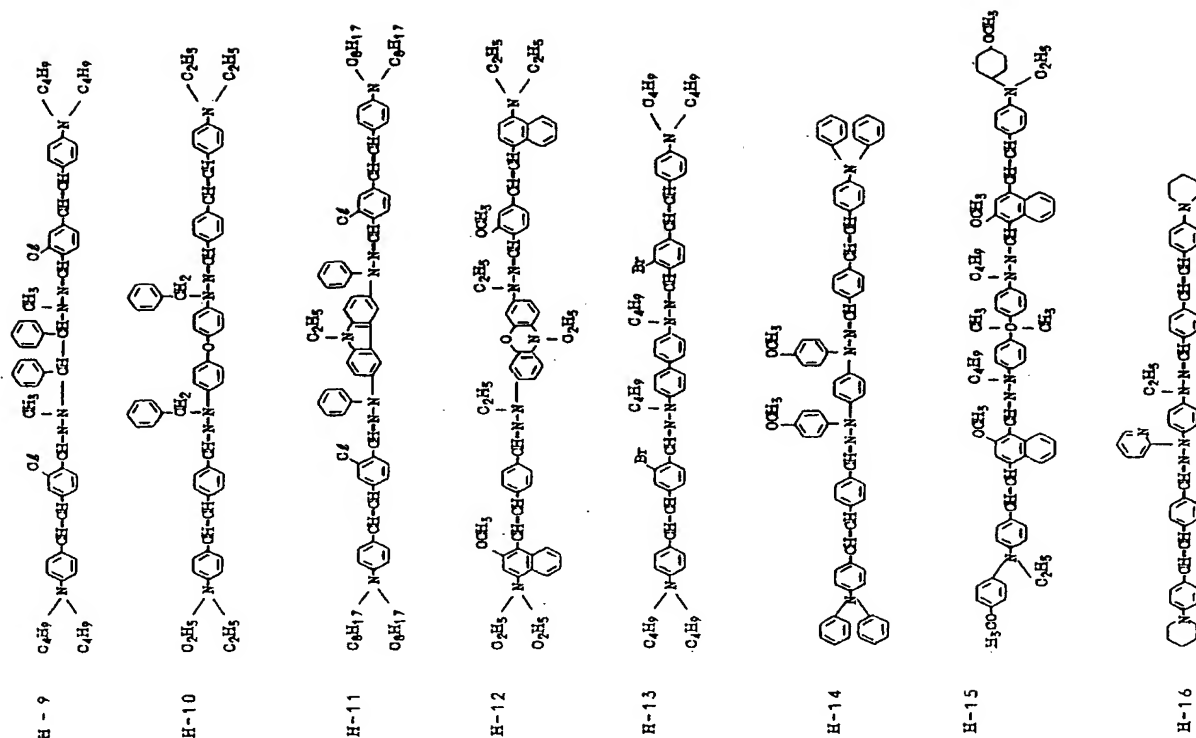
該2価の有機残基は置換基を有してもよく、例

換基としては、R₁、R₂中のアルキル基、フェニル基の置換基と同じ置換基があげられる。

Ar₁、Ar₂は同一又は異つてフェニレン、ナフチレン、アンスリレン等のアリーレン基を示し、該アリーレン基はメチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等のアルコキシ基、フッ素、塩素、臭素、沃素等のハロゲン原子で置換されていてもよい。

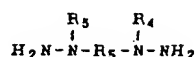
化合物例



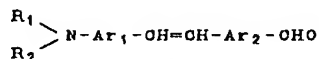


これらの一般式(1)で示されるヒドラゾン系化合物は

一般式(2)



(式中、 R_3 、 R_4 および R_5 は前記と同じ意味を有する。)で示されるヒドラジンと一般式(3)



(式中 R_1 、 R_2 、 Ar_1 、 Ar_2 は前記と同じ意味を有する。)で示されるアルデヒドを用いて常法により合成することができる。

次に本発明に用いられるヒドラゾン系化合物の代表例についてその合成法を下記に示す。

合成例

(前記ヒドラゾン系化合物 H-1 の合成)

一般式(2)において R_3 および R_4 がフェニル基、 R_5 が 2,7-ナフチレン基からなるヒドラジン 1.089 g (0.032 モル) と一般式(3)において R_1 、 R_2 が

ジエチルアミノ基、 Ar_1 、 Ar_2 が 1,4-フェニル基からなるアルデヒド 17.88 g (0.064 モル) とエタノール 200 ml と酢酸 200 ml を混合し 1 時間攪拌し反応した。反応後この溶液を水に注入し、得られた沈殿を分別乾燥した。この固形物を MBE にて再結晶し、黄色結晶 9.15 g (収率 33.1%) を得た。

元素分析

分子式 $C_{60}H_{58}N_6$

	計算値(%)	分析値(%)
C	83.49	83.55
H	6.77	6.71
N	9.74	9.74

本発明の好ましい具体例では、感光層を電荷発生層と電荷輸送層に機能分離した電子写真感光体の電荷輸送物質に前記一般式(1)で示されるヒドラゾン化合物を用いることができる。

本発明による電荷輸送層は、前述の一般式(1)で示されるヒドラゾン化合物と結着剤とを適当な溶剤に溶解せしめた溶液を塗布し、乾燥せし

めることにより形成させることが好ましい。ここに用いる結着剤としては、例えばポリアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、アクリロニトリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ポリカーボネート、ポリウレタン、あるいはこれらの樹脂の繰り返し単位のうち2つ以上を含む共重合体樹脂例えばステレン-ブタジエンコポリマー、ステレン-メタクリルコポリマー、ステレン-アクリロニトリルコポリマー、ステレン-マレイン酸コポリマーなどを挙げるができる。また、この様な絶縁性ポリマーの他に、ポリビニルカルbazon、ポリビニルアントラセンやポリビニルピレンなどの有機光導電性ポリマーも使用できる。

この結着剤とヒドラゾン化合物との配合割合は、結着剤100重量部当りヒドラゾン化合物を10~500重量部とすることが好ましい。

電荷輸送層は、下述の電荷発生層と電気的に

接続されており、電界の存在下で電荷発生層から注入された電荷キャリアを受け取るとともに、これらの電荷キャリアを表面まで輸送できる機能を有している。この際、この電荷輸送層は、電荷発生層の上に積層されていてもよく、またその下に積層されていてもよい。しかし、電荷輸送層は、電荷発生層の上に積層されていることが望ましい。この電荷輸送層は、電荷キャリアを輸送できる限界があるので、必要以上に膜厚を厚くすることができない。一般的には、5ミクロン~30ミクロンであるが、好ましい範囲は8ミクロン~20ミクロンである。

この様な電荷輸送層を形成する際に用いる有機溶剤は、使用する結着剤の種類によつて異なり、又は電荷発生層や下述の下引層を溶解しないものから選択することが好ましい。具体的な有機溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシ

ドなどのスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサソ、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロルエチレン、四塩化炭素、トリクロルエチレンなどの脂肪族ハロゲン化炭化水素類あるいはベンゼン、トルエン、キシレン、リグロイン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼンなどの芳香族類などを用いることができる。

塗工は、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ビードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、カーテンコーティング法などのコーティング法を用いて行なうことができる。乾燥は、室温における指触乾燥後、加熱乾燥する方法が好ましい。加熱乾燥は、30℃~200℃の温度で5分~2時間の範囲の時間で、静止または送風下で行なうことができる。

本発明の電荷輸送層には、種々の添加剤を含

有させることができる。かかる添加剤としては、ジフェニル、塩化ジフェニル、0-ターフェニル、p-ターフェニル、ジブチルフタレート、ジメチルグリコールフタレート、ジオクチルフタレート、トリフェニル燐酸、メチルナフタリン、ベンゾフェノン、塩素化パラフィン、ジラウリルチオプロピオネート、3,5-ジニトロサリチル酸、各種フルオロカーボン類などを挙げることができる。

本発明で用いる電荷発生層は、セレン、セレン-テルル、ビリリウム、チオビリリウム系染料、フタロシアニン系顔料、アントアントロン顔料、ジベンズピレンキノロン顔料、ピラントロン顔料、トリシアゾ顔料、ジシアゾ顔料、アゾ顔料、インジゴ顔料、キナクリドン系顔料、非対称キノシアニン、キノシアニンあるいは特開昭54-143645号公報に記載のアモルファスシリコンなどの電荷発生物質から選ばれた別個の蒸着層あるいは樹脂分散層を用いることができる。

本発明の電子写真感光体に用いる電荷発生物質は、例えば下記に示す無機化合物あるいは有機化合物を挙げることができる。

電荷発生物質

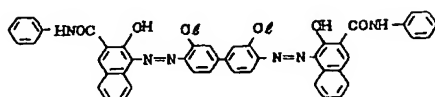
(1) アモルファスシリコン

(2) セレン-テルル

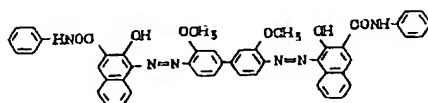
(3) セレン-ヒ素

(4) 硫化カドミウム

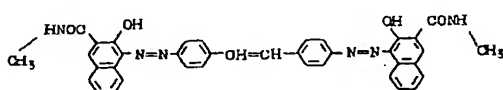
(5)



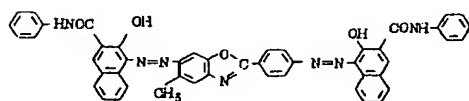
(6)



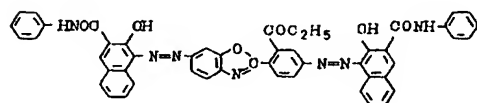
(7)



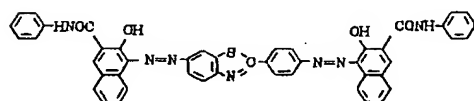
(12)



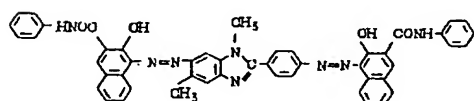
(13)



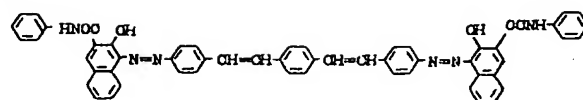
(14)



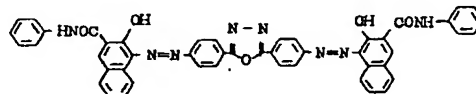
(15)



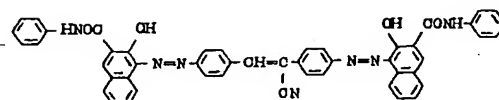
(8)



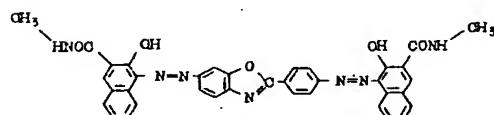
(9)



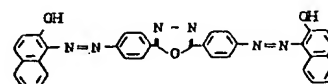
(10)



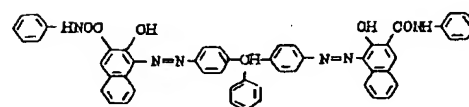
(11)



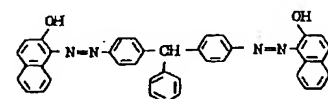
(16)



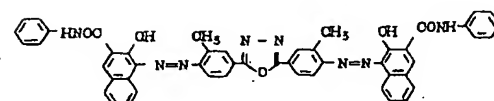
(17)



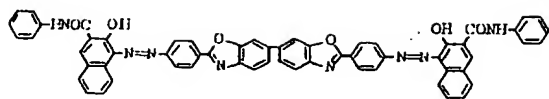
(18)



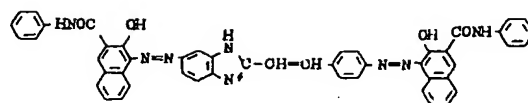
(19)



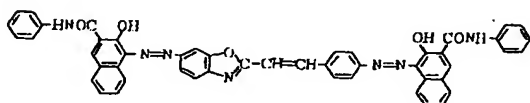
(20)



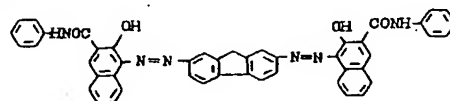
(24)



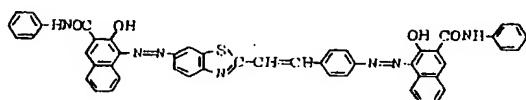
(21)



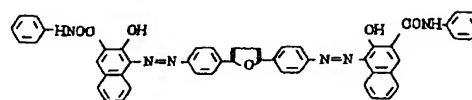
(25)



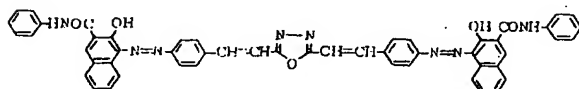
(22)



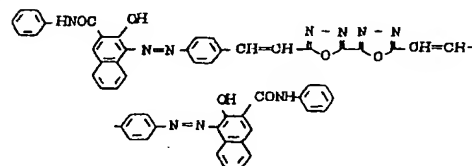
(26)



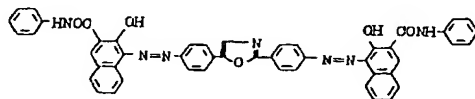
(23)



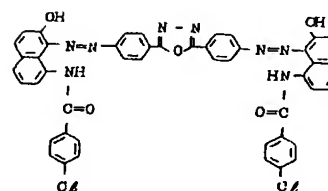
(27)



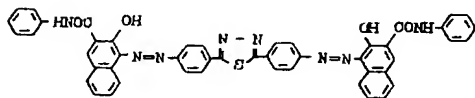
(28)



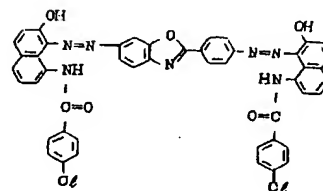
(32)



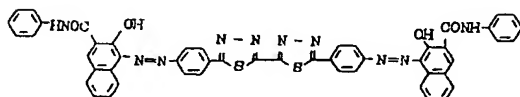
(29)



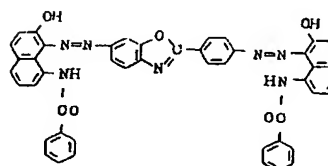
(33)



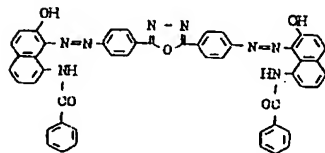
(30)



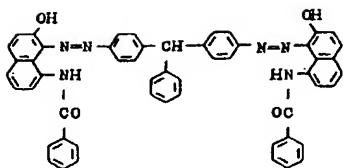
(34)



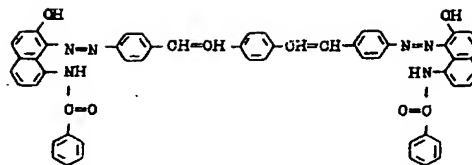
(31)



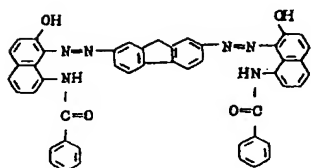
(35)



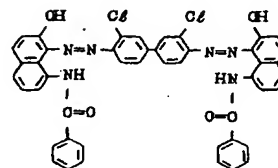
(38)



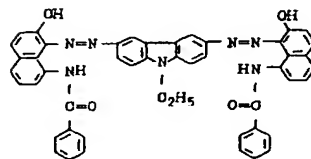
(36)



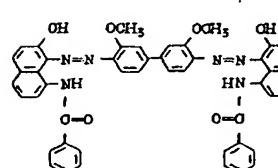
(39)



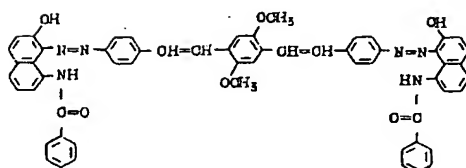
(37)



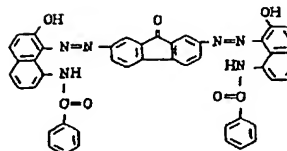
(40)



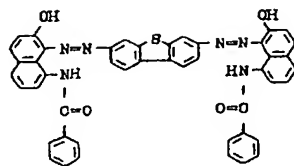
(41)



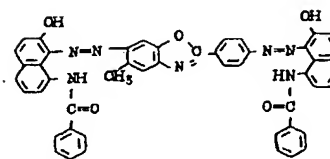
(44)



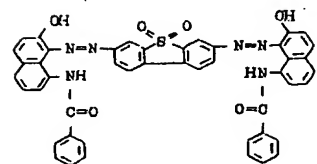
(42)



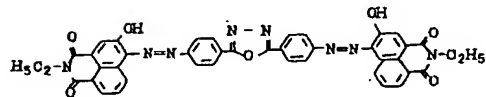
(45)



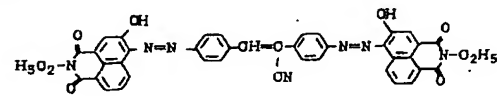
(43)



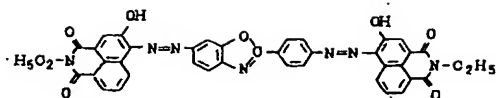
(46)



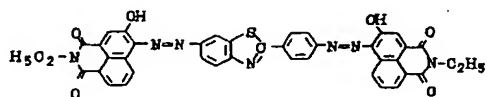
(47)



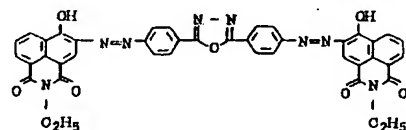
(48)



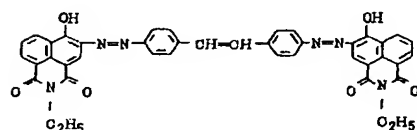
(49)



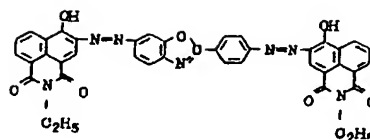
(50)



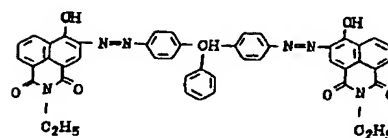
(51)



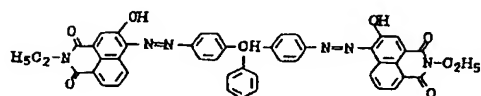
(52)



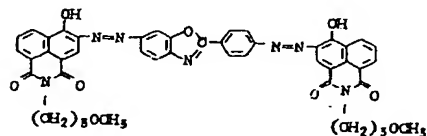
(53)



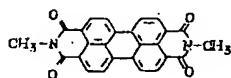
(54)



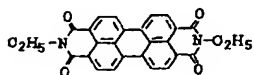
(55)



(56)



(57)



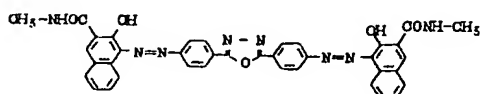
(58) スクエアリック酸メチン染料

(59) インジゴ染料(0.1.78000)

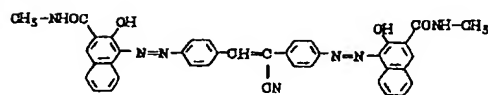
(60) ナオインジゴ染料(0.1.78800)

(61) β-型銅フタロシアニン

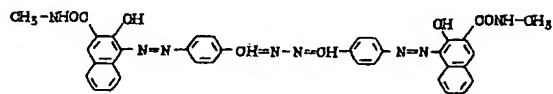
(62)



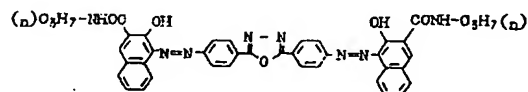
(63)



(64)



(65)



電荷発生層は、前述の電荷発生物質を適当な溶剤に分散させ、これを基体の上に塗工することによって形成でき、また真空蒸着装置により蒸着膜を形成することによって得ることができる。電荷発生層を塗工によって形成する際に用

いうる結着剤としては広範な絶縁性樹脂から選択でき、またポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセンやポリビニルピレンなどの有機光導電性ポリマーから選択できる。好ましくは、ポリビニルブチラール、ポリアリレート(ビスフェノールAとフタル酸の縮重合体など)、ポリカーボネート、ポリエステル、フェノキシ樹脂、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリアミド、ポリビニルピリジン、セルロース系樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどの絶縁性樹脂を挙げることができる。電荷発生層中に含有する樹脂は、80重量%以下、好ましくは40重量%以下が通している。塗工の際に用いる有機溶剤としては、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、ジメ

チルスルホキシドなどのスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、クロホルム、塩化メチレン、ジクロルエチレン、四塩化炭素、トリクロルエチレンなどの脂肪族ハロゲン化炭化水素類あるいはベンゼン、トルエン、キシレン、リグロイン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼンなどの芳香族類などを用いることができる。

塗工は、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ビードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、カーテンコーティング法などのコーティング法を用いて行なうことができる。

電荷発生層は、十分な吸光度を得るために、できる限り多くの前記有機光導電体を含有し、且つ発生した電荷キャリアの飛程を短くするために、薄膜層、例えば5ミクロン以下、好ま

しくは0.01ミクロン~1ミクロンの膜厚をもつ薄膜層とすることが好ましい。このことは、入射光量の大部分が電荷発生層で吸収されて、多くの電荷キャリアを生成すること、さらに発生した電荷キャリアを再結合や捕獲(トラップ)により失活することなく電荷輸送層に注入する必要があることに帰因している。

このような電荷発生層と電荷輸送層の積層構造からなる感光層は、導電層を有する基体の上に設けられる。導電層を有する基体としては、基体自体が導電性をもつもの、例えばアルミニウム、アルミニウム合金、銅、亜鉛、ステンレス、バナジウム、モリブデン、クロム、チタン、ニッケル、インジウム、金や白金などを用いることができ、その他にアルミニウム、アルミニウム合金、酸化インジウム、酸化鉛、酸化インジウム-酸化鉛合金などを真空蒸着法によつて被膜形成された層を有するプラスチック(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、アクリル樹

脂、ポリフッ化エチレンなど)、導電性粒子(例えば、カーボンブラック、銀粒子など)を適当なバインダーとともにプラスチックの上に被覆した基体、導電性粒子をプラスチックや紙に含浸した基体や導電性ポリマーを有するプラスチックなどを用いることができる。

導電層と感光層の中間に、バリヤー機能と接着機能をもつ下引層を設けることもできる。下引層は、カゼイン、ポリビニルアルコール、ニトロセルロース、エチレン-アクリル酸コポリマー、ポリアミド(ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、共重合ナイロン、アルコキシメチル化ナイロンなど)、ポリウレタン、ゼラチン酸化アルミニウムなどによつて形成できる。

下引層の膜厚は、0.1ミクロン~5ミクロン、好ましくは0.5ミクロン~3ミクロンが適当である。

導電層、電荷発生層、電荷輸送層の順に積層した感光体を使用する場合において、ヒドラゾン化合物は正孔輸送性であるので、電荷輸送層

表面を負に帯電する必要があり、帯電後露光すると露光部では電荷発生層において生成した正孔が電荷輸送層に注入され、その後表面に達して負電荷を中和し、表面電位の減衰が生じ未露光部との間に静電コントラストが生じる。現像時には電子輸送物質を用いた場合とは逆に正電荷性トナーを用いる必要がある。

本発明の別の具体例では、前述のジスアゾ顔料あるいは、米国特許第3554745号、同第3567438号、同第3586500号公報などに開示のビリリウム染料、チアビリリウム染料、セレナビリリウム染料、ベンゾビリリウム染料、ベンゾチアビリリウム染料、ナフトビリリウム染料、ナフトチアビリリウム染料などの光導電性を有する顔料や染料を増感剤としても用いることができる。

また、別の具体例では米国特許第3684502号公報などに開示のビリリウム染料とアルキリデンジブアリーレン部分を有する電気絶縁重合体との共晶錯体を増感剤としても用いることもでき

る。この共晶錯体は、例えば4-〔4-ビス-(2-クロロエチル)アミノフェニル〕-2,6-ジフェニルチアビリリウムパークロレートとポリ(4,4'-イソプロピリデンジフェニレンカーボネート)をハロゲン化炭化水素系溶剤(例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、クロロベンゼン、ブロモベンゼン、1,2-ジクロロベンゼン)に溶解した後、これに非極性溶剤(例えば、ヘキサン、オクタン、デカン、2,2,4-トリメチルベンゼン、リグロインを加えることによつて粒子状共晶錯体として得られる。この具体例における電子写真感光体には、ステレン-ブタジエンコポリマー、シリコン樹脂、ビニル樹脂、塩化ビニリデン-アクリロニトリルコポリマー、ステレン-アクリロニトリルコポリマー、ビニルアセテート-塩化ビニルコポリマー、ポリビニルブチラール、ポリメチルメタクリレート、ポリ-N-ブチルメタクリレート、ポリ

エステル類、セルロースエステル類などを粘着剤として含有することができる。

本発明の電子写真感光体は、電子写真複写機に利用するのみならず、レーザープリンター、CRTプリンター、電子写真式製版システムなどの電子写真応用分野にも広く用いることができる。

本発明によれば、高感度の電子写真感光体を与えることができ、また繰り返し帯電および露光を行なった時の明部電位と暗部電位の変動が小さい利点を有している。

以下、本発明を実施例に従つて説明する。

実施例 1

東洋インキ製造製のβ型銅フタロシアニン(商品名 Lionol Blue NCB Toner)を水、エタノールおよびベンゼン中で順次増溶後、予過して精製した顔料7g;デュポン社製の「商品名:ポリエステルアドヒーズ49000(固形分20%)」14g;トルエン35g;ジオキサン35gを混合し、ボールミルで6時間分散する

ことによつて塗工液を調製した。この塗工液をアルミニウムシート上に乾燥膜厚が0.5ミクロンとなる様にマイヤーバーで塗布して電荷発生層を作成した。

次に、電荷輸送化合物として前記例示化合物H-1を9gとポリカーボネート樹脂(帝人化成工業の商品名「パンライトK-1300」)7gとをテトラヒドロフラン35gとクロロベンゼン35gの混合溶媒中に攪拌溶解させて得た溶液を先の電荷発生層の上にマイヤーバーで乾燥膜厚が1.1ミクロンとなる様に塗工して、2層構造からなる感光層をもつ電子写真感光体を作成した。

この様にして作成した電子写真感光体を川口電機工業製静電複写紙試験装置 Model SP-428を用いてスタチック方式で-5KVでコロナ帯電し、暗所で10秒間保持した後照度5 luxで露光し帯電特性を調べた。

帯電特性としては、表面電位(V_0)と10秒間暗減衰させた時の電位(V_{10})を $\frac{1}{2}$ に減衰するに

必要な露光量 ($E_{1/2}$) を測定した。

さらに、繰り返し使用した時の明部電位と暗部電位の変動を測定するために、本実施例で作成した感光体を -5.6 kV のコロナ帯電器、露光量 $10 \text{ lux} \cdot \text{sec}$ の露光光学系、現像器、転写帯電器、除電露光光学系およびクリーナーを備えた電子写真複写機のシリンダーに貼り付けた。この複写機は、シリンダーの駆動に伴い、転写紙上に画像が得られる構成になっている。この複写機を用いて、初期の明部電位 (V_L) と暗部電位 (V_D) および 5000 回使用した後の明部電位 (V_L) と暗部電位 (V_D) を測定した。この結果を次に示す。

V_D : -535 ボルト
 V_{10} : -530 ボルト
 $V_{1/2}$: $3.0 \text{ lux} \cdot \text{sec}$

初 期		5000 回耐久後	
V_D -585 ボルト	V_L -30 ボルト	V_D -570 ボルト	V_L -35 ボルト

10	H-14	2.5	540	530
11	H-15	2.9	560	550
12	H-16	3.4	565	560

実施例	初 期		5000 回耐久後	
	V_D (-ボルト)	V_L (-ボルト)	V_D (-ボルト)	V_L (-ボルト)
2	585	30	565	40
3	605	30	590	45
4	600	40	590	45
5	590	35	575	45
6	605	35	595	45
7	600	30	590	40
8	595	25	585	35
9	575	25	565	30
10	580	25	570	35
11	600	30	585	40
12	605	35	590	45

実施例 13

4 - (4-ジメチルアミノフェニル) - 2,6-ジフェニルチアピリリウムパークロレート 3

実施例 2~12

この各実施例においては、前記実施例 1 で用いた電荷輸送化合物として例示化合物 H-1 の代わりに例示化合物 H-2、H-3、H-5、H-6、H-7、H-10、H-11、H-12、H-14、H-15、H-16、

を用いたほかは、実施例 1 と同様の方法によつて電子写真感光体を作成した。

各感光体の電子写真特性を実施例 1 と同様の方法によつて測定した。その結果を次に示す。

実施例	例示化合物	$E_{1/2}$ ($\text{lux} \cdot \text{sec}$)	V_D (-ボルト)	V_{10} (-ボルト)
2	H-2	3.1	545	535
3	H-3	2.9	565	555
4	H-5	4.2	560	555
5	H-6	3.6	550	545
6	H-7	3.3	565	555
7	H-10	2.8	560	550
8	H-11	2.3	555	550
9	H-12	2.4	535	525

と前記例示ヒドラゾン化合物 H-4 を 7 g をポリエステル (ポリエステルアドヒーズ 49000 : デュポン社製) のトルエン (50) - ジオキサン (50) 溶液 100 ml に混合し、ボールミルで 6 時間分散した。この分散液を乾燥後の膜厚が 15 ミクロンとなる様にマイヤーバーでアルミニウムシート上に塗布した。

この様にして作成した感光体の電子写真特性を実施例 1 と同様の方法で測定した。この結果を次に示す。

V_D : -550 ボルト
 V_{10} : -550 ボルト
 $V_{1/2}$: $3.4 \text{ lux} \cdot \text{sec}$

初 期

V_D : -590 ボルト
 V_L : -35 ボルト

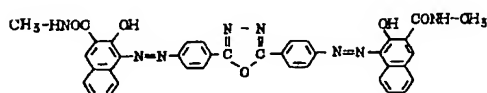
5000 回耐久後

V_D : -575 ボルト
 V_L : -45 ボルト

実施例 14

アルミ板上にカゼインのアミノ水溶液（カゼイン1.2g、28%アミノ水1g、水222ml）をマイヤーバーで塗布乾燥し、膜厚が1ミクロンの被覆層を形成した。

次に下記構造を有するジスアゾ顔料5gと、



ブチラール樹脂（ブチラール化度63モル%）2gをエタノール95mlに溶かした液と共に分散した後、接着層上に塗工し乾燥後の膜厚が0.4ミクロンとなる電荷発生層を形成した。

次に、前記例示のヒドラゾン化合物H-8を7gとポリ-4,4'-ジオキシジフェニル-2,2-プロパンカーボネート（粘度平均分子量30000）5gをジクロルメタン150mlに溶かした液を電荷発生層上に塗布、乾燥し、膜厚が1.1ミクロンの電荷輸送層を形成することによって電子写真感光体を作成した。

解槽メインバルブを調整して0.5 torrに安定させた。次に誘導コイルに5 MHzの高周波電力を投入し槽内のコイル内部にグロー放電を発生させ30 Wの入力電力とした。上記条件で基板上にアモルファスシリコン膜を生長させ膜厚が2ミクロンとなるまで同条件を保つた後グロー放電を中止した。その後加熱ヒーター、高周波電源をオフ状態とし、基板温度が100℃になるのを待つてから水素ガス、シランガスの流出バルブを閉じ、一旦槽内を 10^{-5} torr以下にした後大気圧にもどし基板を取り出した。次いでこのアモルファスシリコン層の上に電荷輸送化合物として例示化合物H-9を用いる以外は実施例1と全く同様にして電荷輸送層を形成した。

こうして得られた感光体を帯電露光実験装置に設置し0.6 KVでコロナ帯電し直ちに光像を照射した。光像はタンダステンランプ光源を用い透過型のテストチャートを通して照射された。その後直ちに④荷電性の現像剤（トナーとキャリアーを含む）を感光体表面にカスケードする

特開昭59-168456(13)

この様にして作成した電子写真感光体の電子写真特性を実施例1と同様の方法で測定した。この結果を次に示す。

V_0 : -590ボルト

V_{10} : -585ボルト

$E_{1/2}$: 2.3 lux.sec

初期

V_D : -625ボルト

V_L : -25ボルト

5000回耐久後

V_D : -615ボルト

V_L : -40ボルト

実施例 15

表面が清浄にされた0.2mm厚のモリブデン板（基板）をグロー放電蒸着槽内の所定位置に固定した。次に槽内を排気し、約 5×10^{-6} torrの真空度にした。その後ヒーターの入力電圧を上昇させモリブデン基板温度を150℃に安定させた。その後水素ガスとシランガス（水素ガスに対し1.5容道多）を槽内へ導入しガス流量と蒸

とによって感光体表面に良好なトナー画像を得た。

実施例 16

4-(4-ジメチルアミノフェニル)-2,6-ジフェニルチアピリリウムパークロレート3gとポリ(4,4'-イソプロピリデンジフェニルカーボネート)3gをジクロルメタン200mlに十分に溶解した後、トルエン100mlを加え、共晶錯体を沈殿させた。この沈殿物を分別した後、ジクロルメタンを加えて再溶解し、次いでこの溶液にn-ヘキサン100mlを加えて共晶錯体の沈殿物を得た。

この共晶錯体5gをポリビニルブチラール2gを含有するメタノール溶液95mlに加え、6時間ボールミルで分散した。この分散液をカゼイン層を有するアルミ板の上に乾燥後の膜厚が0.4ミクロンとなる様にマイヤーバーで塗布して電荷発生層を形成した。

次いで、この電荷発生層の上に実施例1で用いた電荷輸送層と同様の被覆層を形成した。

こうして作成した感光体の電子写真特性を実施例1と同様の方法によつて測定した。この結果を次に示す。

V_0 : -620ボルト

V_{10} : -620ボルト

$E_{1/2}$: 30 lux.sec

初期

V_D : -645ボルト

V_L : -35ボルト

5000回耐久後

V_D : -625ボルト

V_L : -45ボルト

実施例 17

実施例16で用いた非晶錳体と同様のもの5gと前記例示のヒドラゾン化合物II-13を7gをポリエステル樹脂(ポリエステルアドヒージブ49000:デュポン社製)のテトラヒドロフラン液150mlに加えて、十分に混合撹拌した。この液をアルミニウムシート上にマイヤーバーにより乾燥後の膜厚が15ミクロンとなる様に

塗布した。

この感光体の電子写真特性を実施例1と同様の方法で測定した。この結果を次に示す。

V_0 : -575ボルト

V_{10} : -570ボルト

$E_{1/2}$: 2.9 lux.sec

初期

V_D : -605ボルト

V_L : -30ボルト

5000回耐久後

V_D : -595ボルト

V_L : -40ボルト

特許出願人 キヤノン株式会社

代理人 井理士 狩野 有

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.